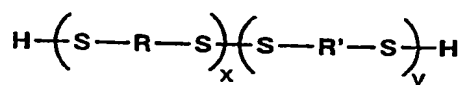


JG20 Rec'd PCT/PTO 07 NOV 2005

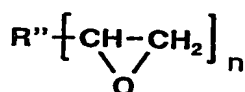
Verfahren zur Herstellung von Präpolymeren auf der Basis von Polysulfiden und Polyepoxiden

Beschreibung

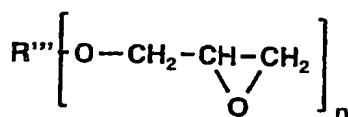
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bevorzugt flüssigen Präpolymeren ausgehend von Polysulfiden und Polyepoxiden sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Präpolymere. Diese Präpolymere werden hergestellt durch Umsetzung von Polysulfiden z. B. der allgemeinen Formel



mit Polyepoxiden der allgemeinen Formel

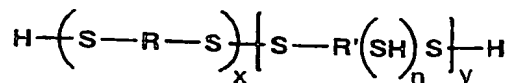


bevorzugt



wobei $n = 2 - 4$.

Die Herstellung von epoxidierten Polysulfiden, zu denen die vorstehend erwähnten Präpolymere zu rechnen sind, ist an sich bereits seit langem bekannt. So wird in der US 2 789 958 ein Verfahren beschrieben, bei dem Polythiopolythiole der Formel



mit den verschiedensten Polyepoxiden umgesetzt werden.

Da der Index x 2 und die Indizes n und y null sein können und als Polyepoxide hauptsächlich Bisepoxide eingesetzt werden, gehören auch Polysulfide, die zwei Epoxyendgruppen aufweisen, zur Offenbarung dieser Patentschrift.

Die dort beschriebenen durch Umsetzung von Polyepoxiden mit Polysulfiden erhaltenen Produkte eignen sich jedoch nicht als flüssige, haltbare Polymere, wie nachfolgend noch näher erläutert wird.

Das Verfahren gemäß der US 2 789 958 kann zum einen ohne die Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt werden. In diesem Fall entsteht ein uneinheitliches Gemisch.

Die Umsetzung der Epoxide mit den Polysulfiden kann aber nach Lehre dieser amerikanischen Patentschrift auch in Gegenwart von aliphatischen Aminen wie Ethylendiamin, Methyl-diethanolamin usw. als Katalysator durchgeführt werden.

Wird ohne Katalysator gearbeitet, so dauert die Reaktion unverhältnismäßig lang. Bei Anwesenheit von Katalysatoren erhält man ein zähes bis hartes Produkt.

Chemisch einheitliche Produkte werden in beiden Fällen nicht erhalten.

In der EP 0 171 198 B1 wird unter Bezugnahme auf das US 2 789 958 ein Verfahren beschrieben, bei dem ein Epoxyharz mit einem Epoxygruppengehalt von 2 bis 6 Mol/kg mit einem Polymeren mit Mercaptanendgruppen mit wenigstens 2 Mercaptangruppen je Molekül und einem Molekulargewicht nicht über 2 000 umgesetzt und dabei ein härtpbares flüssiges Blockcopolymer erhalten wird, das als Präpolymer bezeichnet werden kann.

Die Umsetzung muß in einem stöchiometrischen Überschuß durchgeführt werden, d. h. das Mol-Verhältnis von Epoxy-/ Mercaptangruppen soll im Bereich von 2 : 1 bis 7,5 : 1 im Falle von epoxyterminierten Präpolymeren oder im Falle von mercaptoterminalierten Präpolymeren im Bereich 1 : 1,5 bis 1 : 3 liegen.

Darüber hinaus soll die Reaktion in Abwesenheit eines Katalysators oder Härtungsmittels durchgeführt werden.

Die dort beschriebenen Präpolymere, welche auch als Blockpolymere bezeichnet werden können, sind, wie in dieser Schrift nachzulesen ist, zwar nach 1 - 2 Wochen in etwa viskositätsstabil, und können erst dann gelagert werden, lassen jedoch, was ihre Einheitlichkeit betrifft, zu wünschen übrig. Es ist auf diese Weise in vielen Fällen nicht möglich, gezielt eine Härtung, die zu Endprodukten mit bestimmten erwünschten Eigenschaften führt, durchzuführen.

Auch dauert die Umsetzung unverhältnismäßig lange. Es hat sich nämlich gezeigt, wie den Beispielen der EP 0 171 198 B1 zu entnehmen ist, daß eine längere Zeitspanne benötigt wird, um ein stabiles Produkt zu erhalten. So ist dort in Beispiel 2 erst nach einer Woche Lagerung bei 40° C der Mercaptangehalt auf 0 abgesunken. In Beispiel 4 ist bei einer Lagerung bei Raumtemperatur der Mercaptangehalt erst nach 16 Tagen auf 0 abgesunken.

Eine Stabilität im wahrsten Sinne des Wortes wird erst nach Wochen erreicht, wie in Beispiel 2 nachzulesen ist, wo es heißt, daß es bei einer Lagerung bei Zimmertemperatur erst nach 36 Wochen die Viskosität relativ stabil bleibt. Dies bedeutet für den Produzenten, daß er seine Produkte, bevor er sie an Kunden ausliefert, erst längere Zeit vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen lagern muß, was produktionstechnisch und logistisch von großem Nachteil ist.

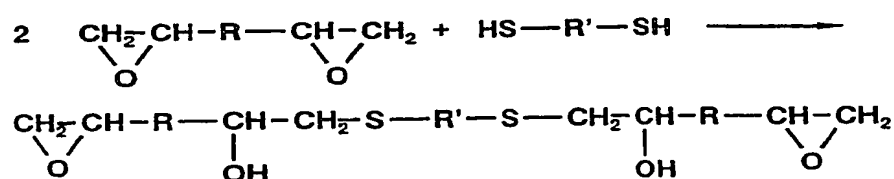
Obwohl also die Herstellung von Präpolymeren mit Epoxyendgruppen bzw. Mercaptoendgruppen auf der Basis von Polysulfiden durch eine Reihe von Publikationen bereits bekannt ist, besteht noch ein Bedürfnis nach verbesserten Verfahren zur Herstellung derartiger Produkte sowie Produkten mit verbesserten Eigenschaften.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung von Präpolymeren mit Epoxyendgruppen bzw. SH-Endgruppen durch Umsetzung von Polysulfiden und Polyepoxiden zur Verfügung zu stellen, die bezüglich ihrer Endgruppen besonders einheitlich sind und die sich vor allem zur Weiterverarbeitung mittels Härtung besonders eignen.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner, Präpolymere mit Epoxyendgruppen bzw. SH-Endgruppen zur Verfügung zu stellen, mit denen es möglich ist, maßgeschneiderte Endprodukte mit im voraus definierten Eigenschaften herzustellen.

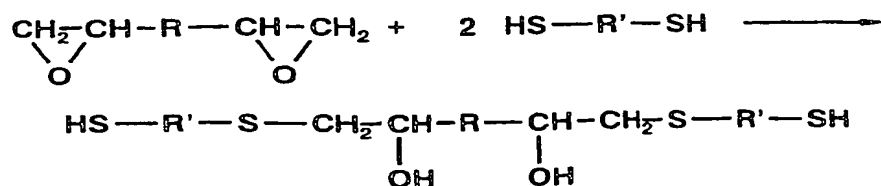
Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das eine schnelle quantitative Umsetzung erlaubt, welche auch vorteilhaft stöchiometrisch entsprechend der schematischen Reaktionsgleichung I oder II ablaufen kann, d. h. zu reaktiven, rein bifunktionellen Produkten führt.

Reaktion I:



oder

Reaktion II:



Aufgabe der Erfindung ist es ferner ein Verfahren zur Herstellung von Produktgemischen mit einheitlicher Funktionalität zur Verfügung zu stellen.

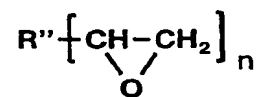
Wird nämlich bei der Reaktion gemäß dem Formelbild I mehr als 2 Mol Bisepoxid pro Mol Mercaptan eingesetzt, so entsteht zwar ein Gemisch, bei welchem jedoch die Funktionalität, in diesem Fall Epoxy-Funktionalität, einheitlich ist. Das gleiche gilt natürlich analog auch, wenn anstelle von Bisepoxiden Polyepoxide, beispielsweise Trisepoxide, eingesetzt werden.

Dasselbe gilt für die Reaktion gemäß Formelbild II. Wird hier pro Mol Bisepoxid mehr als 2 Mol Bis-Mercaptan eingesetzt, so entsteht ebenfalls ein Produktgemisch, das bezüglich der Endgruppen einheitlich ist, d. h. lediglich Mercaptanendgruppen aufweist. Selbstverständlich gilt das hier für die Einheitlichkeit der Endgruppen gesagte auch, wenn anstelle von Bismercaptan Trimercaptan eingesetzt wird.

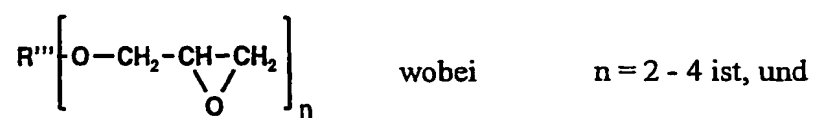
Aufgabe der Erfindung ist es ferner ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem nicht nur Produkte mit einheitlicher Bifunktionalität entstehen, sondern mit dem es auch möglich ist, gezielt einheitliche Produkte zu erhalten, die bezüglich der Mercaptogruppen bzw. der Epoxigruppen höher als bifunktionell sind oder Anteile an tri- oder höher funktionellen Präpolymeren enthalten.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Präpolymeren durch Umsetzung von Polysulfiden mit Polyepoxiden, indem man Polyepoxide mit Polysulfiden, die mindestens 2 Mercaptogruppen aufweisen, in Gegenwart von quarternären Ammoniumverbindungen als Katalysator umsetzt.

Vorzugsweise werden als Polyepoxide Verbindungen der Formel

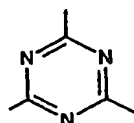
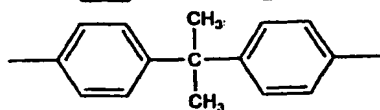
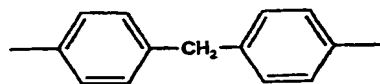
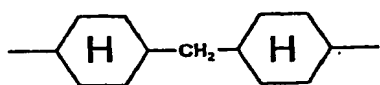
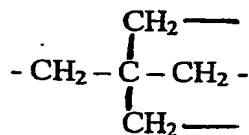
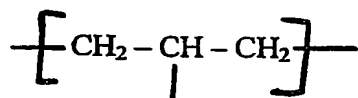
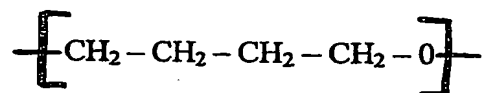
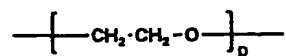
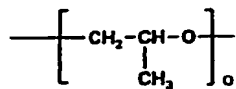
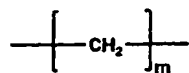


insbesondere



R'' oder R''' ein organischer Rest mit aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Grundstruktur ist, verwendet.

Bevorzugt ist R''' bzw. R''

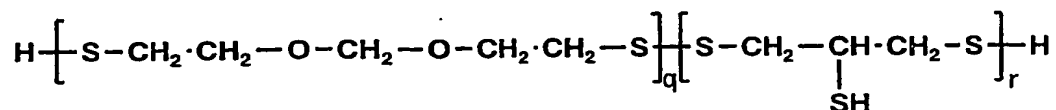


wobei $m = 2 - 10$, $o = 1 - 50$, $p = 1 - 50$

Es können auch Gemische der vorstehend aufgeführten Epoxide oder auch unmodifizierte Epoxidharze und Novolacke wie Epilox[®] (Leuna-Harze), Bakelite-Epoxide wie Rütapox eingesetzt werden. Auch Araldite-Harz ist geeignet.

Epilox-Harze (Leuna-Harze) werden z. B. von der Firma Leuna-Harz GmbH, D-06237 Leuna, Bakelite-Epoxide wie Rütapox[®]-Harze von der Firma Bakelite AG, D-47125 Duisburg und Araldite-Harze von der Firma Vantico CH-4002 Basel, vertrieben.

Als Polysulfide werden vorzugsweise Polysulfide folgender Formel



$$q = 4 - 30$$

$$r = 0 - 3$$

verwendet.

Vorteilhaft wird die Umsetzung in einem molaren Verhältnis von 1 Mol Polysulfid zu $2 \pm 0,2$ Mol Polyepoxid bzw. in einem molaren von Verhältnis 1 Mol Polyepoxid zu $2 \pm 0,2$ Mol Polysulfid durchgeführt, wobei ein exaktes stöchiometrisches Verhältnis 1 : 2 bzw. 2 : 1 bevorzugt ist.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die die Funktionalität des Präpolymeren bestimmenden Ausgangskomponente in einem stöchiometrischen Überschuß verwendet, der z. B. bis zu 2 - bis 7-fach oder darüber sein kann.

Vorzugsweise wird als Katalysator Methyltrioctylammoniumchlorid verwendet. Dieses Produkt ist in Handel als Aliquat 336 erhältlich.

Als weitere quarternäre Ammoniumverbindungen, welche im Rahmen der Erfindung vorteilhaft eingesetzt werden können, seien beispielhaft aufgeführt:

- Diisobutylphenoxyethoxyethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid,
- (Diisobutylphenoxyethoxyethyl)dimethylbenzylammoniumchlorid,
- (2-Hydroxyethyl)trimethylammoniumchlorid oder -benzoat,
- Benzyl dimethyl(2-hydroxyethyl)ammoniumchlorid,
- Benzyl dimethyldecylammoniumchlorid.

Der Katalysator wird in katalytischen Mengen eingesetzt. Die Menge ist abhängig von der gewählten Reaktionstemperatur und der Reaktivität der eingesetzten Epoxide und kann von einem Durchschnittsfachmann durch einfache Vorversuche ermittelt werden. So reichen im allgemeinen 0,01 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf Epoxid aus. Höhere oder niedrigere Mengen sind möglich.

Als Polyepoxid sind Bisphenol- A-diglycidylether und Bisphenol-F-diglycidylether sowie deren Gemische besonders geeignet. Außerdem sind sehr geeignet Polypropylenglycoldiglycidylether und Polyethylenglycoldiglycidylether sowie deren Gemische.

In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Herstellung von mercaptoterminierten Präpolymeren das Polysulfid vorgelegt und Polyepoxid zudosiert. Im Falle der Herstellung von epoxyterminierten Präpolymeren wird das Polyepoxid vorgelegt und Polysulfid zudosiert.

Dabei ist es vorteilhaft, in eine Vorlage zudosieren, in welcher der verwendete Katalysator bereits vorhanden ist. Es ist jedoch auch möglich, den Katalysator während des Zudosierens des Polysulfids oder des Polyepoxids mit in die Vorlage einzudosieren.

Die Umsetzung der Ausgangsprodukte entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden, bevorzugt wird jedoch bei höheren Temperaturen gearbeitet. Im allgemeinen ist ein Temperaturbereich von etwa 20 bis 150° C geeignet, um die Reaktion durchzuführen. Bevorzugt wird bei einer Temperatur von 40 bis 150 insbesondere von 40 bis 100 vorzugsweise 50 bis 70° C gearbeitet.

Es ist vorteilhaft, die Umsetzung im Vakuum durchzuführen, vor allem, wenn die Ausgangskomponenten noch Spuren von Feuchtigkeit enthalten. Es ist ferner vorteilhaft, das Reaktionsgemisch während der Umsetzung zu rühren.

Es ist natürlich auch möglich, die Reaktionskomponenten zusammen mit dem Katalysator direkt in ein Reaktionsgefäß einzubringen und ausreagieren zu lassen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Präpolymere, herstellbar nach einem der vorstehend angegebenen Verfahren.

Im Gegensatz zu dem Verfahren, das in der EP 0171198 B1 offenbart wird, wo die Ausgangskomponenten lediglich gemischt und bei einer bestimmten Temperatur stehen gelassen werden, was im allgemeinen eine Zeit von mindestens zwei Tagen beansprucht, um wenigstens eine merkliche Umsetzung zu erreichen, ist es überraschenderweise gemäß der Erfindung möglich, innerhalb weniger Stunden eine quantitative Umsetzung zu erreichen und ein sehr einheitliches, stabiles Produkt mit wohl definierten Eigenschaften zu erhalten.

Die nach Abschluß der Reaktion erreichte Funktionalität und Viskosität bleiben stabil. Das Produkt kann deshalb sofort an den Endverarbeiter weitergeleitet werden und behält die zugesicherten Eigenschaften über lange Zeit unverändert bei und kann reproduzierbar zu Produkten mit definiertem Eigenschaftsprofil weiter verarbeitet werden.

Auch wenn mit einem erheblichen Überschuß an Polyepoxiden oder an Mercaptoendgruppen aufweisenden Ausgangsprodukten gearbeitet wird, bleibt das Reaktionsgemisch nach verhältnismäßig kurzer Reaktionszeit konstant und verändert seine Eigenschaften nicht mehr. Dadurch ist es möglich, gezielt ein Endprodukt mit definiertem Gehalt an Epoxid- oder Mercaptanendgruppen herzustellen. Das erhaltene Präpolymer ist somit sehr einheitlich, was die funktionellen Gruppen betrifft, außerdem ist es möglich, gezielt in weiten Bereichen auch den Anteil an funktionellen Gruppen pro Gewichtseinheit Endprodukt einzustellen; es kann sehr vorteilhaft bei der Weiterverarbeitung eingesetzt werden, z. B. auch als innerer Weichmacher für entsprechende Polymere. Darüber hinaus ist das Präpolymer mit den üblichen Härtern ausgezeichnet härtbar und führt so zu sehr einheitlichen ausgehärteten Produkten.

Es ist weiter ein exzellentes Bindemittel für Lacke, Beschichtungen und Dichtstoffe.

Als Härter können im Falle von Epoxyendgruppen aufweisenden Präpolymeren Polyamine, Polythiole oder andere übliche Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen verwendet werden.

Im Falle von Mercaptoendgruppen aufweisenden Präpolymeren werden übliche Oxidationsmittel wie z. B. Mangandioxid Wasserstoffperoxid oder organische Peroxiverbindungen verwendet.

Es war ferner sehr überraschend, daß es gemäß der Erfindung möglich ist, die Reaktionen von Polyepoxiden und Mercaptoendgruppen aufweisenden Polysulfiden genau zu steuern und in kurzer Zeit ein stabiles wohl definiertes Präpolymer zu erhalten.

Die Reaktion springt im übrigen nach dem Zusammenfügen der Ausgangskomponenten und des Katalysators sofort an; die entstehende Wärme kann durch Kühlen abgeführt werden, so daß die Temperatur während der Reaktion beispielsweise zwischen 50 und 70° C genau eingehalten werden kann.

Es war besonders überraschend, daß es gemäß der Erfindung möglich ist, die Reaktion von Polyepoxiden und Mercaptoendgruppen aufweisenden Polysulfiden genau zu steuern und in kurzer Zeit ein wohl definiertes stabiles Präpolymer zu erhalten. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren findet nach Umsetzung gemäß der entsprechenden Reaktionsgleichung praktisch keine weitere Reaktion mehr statt, der Anfall an Nebenprodukten ist vernachlässigbar. Das erhaltene Präpolymer ist somit sehr einheitlich und kann sehr vorteilhaft bei der Weiterverarbeitung eingesetzt werden.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1 Epoxiterminierte Präpolymer

In einem Reaktor werden 33,4 kg Epoxydharz (Rütapox 0166 Äquivalentgewicht 184 g/Äqu) und 70 g quaternäres Ammoniumsalz Aliquat 336 (Methyltrioctylammoniumchlorid) vorgelegt. Sodann wird ein Vakuum von 50 mbar angelegt, die Vorlage wird auf 50° C erwärmt. Nun werden im Verlauf einer Stunde 14 Kilo Polysulfid Thioplast G44 der Firma Thioplast Chemicals (Äquivalentgewicht 550 g/Äqu) zudosiert. Nach Start der exothermen Reaktion wird gekühlt.

Der Ansatz wird weitere drei Stunden bei 50 mbar und 50° C unter Rühren gehalten. Nach drei Stunden ist die Reaktion beendet. Der SH-Gehalt ist unter die Nachweisgrenze abgesunken; die Viskosität ist auch nach drei Monaten unverändert, auch der Epoxidgehalt hat sich nach den drei Monaten nicht verändert.

Vergleichsbeispiel

Es wird analog Beispiel 1 gearbeitet, jedoch ohne den Zusatz von Aliquat 336. Nach drei Stunden bei 50° C ist der SH-Gehalt (Ausgangsgehalt 2,0%) noch bei 1,5 Gew.-%, nach 3 Tagen bei Raumtemperaturlagerung noch bei 0,9%; nach 6 Tagen ist der SH-Gehalt auf 0,12% abgefallen.

Beispiel 2 Mercaptoterminiertes Präpolymer

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 werden zunächst 2,9 kg Polypropylenglycoldiglycidylether (Epilox PL 413/42 der Firma Leuna-Harz GmbH, Leuna (Äquivalentgewicht 220 g/Äqu) und 60 g Aliquat 336 vorgelegt.

Innerhalb einer Stunde werden 36 kg Polysulfid (Thioplast G 112, Äquivalentgewicht 1200 g/Äqu) zudosiert. Der theoretische SH-Gehalt der Mischung beträgt 2,0 %. Die Reaktion springt sofort an, es wird Wärme frei, die durch Kühlung abgeführt wird, und die Temperatur wird dabei zwischen 50 und 70° C gehalten.

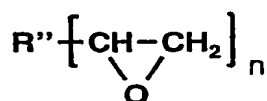
Nach beendeter Dosierung wird noch 3 Stunden unter Rühren bei einer Temperatur zwischen 50 und 70° C gehalten. Anschließend wird auf Raumtemperatur abkühlt. Der Epoxidgehalt des Endprodukts ist unter die Nachweisgrenze gefallen, die Viskosität ist auch noch nach drei Monaten unverändert.

Beispiel 3 Epoxiterminierte Präpolymergemisch

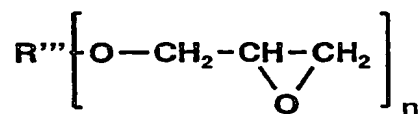
Es wird ein Gemisch aus 765 kg Epoxydharz Epilox T 1927 (Äquivalentgewicht 180 g/Äqu) und 225 kg Epilox P 1320 (Äquivalentgewicht 150 g/Äqu) und 0,5 kg Aliquat 336 vorgelegt und auf 70° C erwärmt. Ferner wird unter intensivem Rühren ein Vakuum von 50 mbar und im Verlauf von 5 Stunden werden 510 kg Polysulfid G44 zudosiert, wobei die Temperatur bei 70° C gehalten wird. Danach wird das Reaktionsgemisch noch 4 Stunden unter weiterem Rühren auf einer Temperatur zwischen 70 und 90° C gehalten. Es entsteht ein Präpolymer, das nach Abkühlen eine Viskosität von 7 Pa.s aufweist, einen Gehalt an SH-Gruppen von 0 % und einen Epoxydgehalt von 49 Gew.-% aufweist. Die Viskosität des Produkts ist auch noch nach 6 Monaten unverändert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Präpolymeren durch Umsetzung von Polysulfiden mit Polyepoxiden, indem man Polyepoxide mit Polysulfiden, die mindestens 2 Mercaptogruppen aufweisen, in Gegenwart von quarternären Ammoniumverbindungen als Katalysator umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyepoxide Verbindungen der Formel

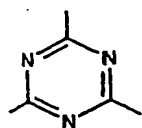
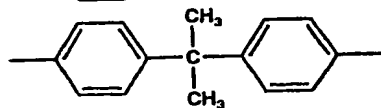
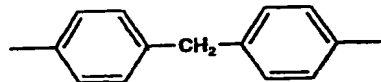
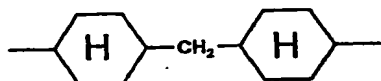
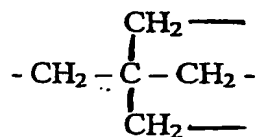
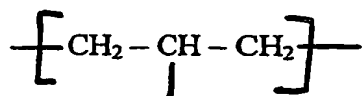
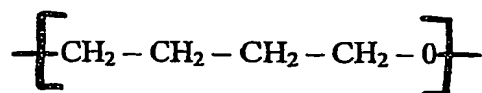
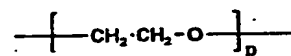
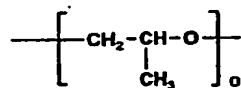
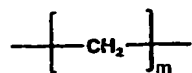


bevorzugt



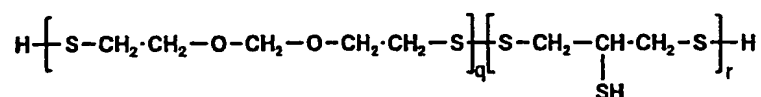
verwendet, wobei $n = 2 - 4$ ist und R'' und R''' ein organischer Rest mit aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Grundstruktur ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Rest ausgewählt ist aus der Gruppe folgender Reste:



wobei $m = 2 - 10$, $o = 1 - 50$, $p = 1 - 50$

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Epoxide unmodifizierte Epoxidharze und Novolacke verwendet.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Gemische von Epoxiden verwendet.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Polysulfide der Formel



Verwendet, wobei $q = 4 - 30$ und $r = 0 - 3$.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einem molaren Verhältnis 1 Mol Polysulfid zu $2 \pm 0,2$ Mol Polyepoxid durchführt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 2 durchführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einem molaren Verhältnis 2 Mol Polysulfid zu $1 \pm 0,1$ Mol Polyepoxid durchführt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einem stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1 durchführt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Funktionalität des Präpolymeren bestimmenden Ausgangskomponente in einem stöchiometrischen Überschuß verwendet.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man einen 2- bis 7-fachen stöchiometrischen Überschuß verwendet.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man Polysulfid vorlegt und Polyepoxid zudosiert.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyepoxid vorlegt und Polysulfid zudosiert.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man in eine Vorlage dosiert, welche bereits den verwendeten Katalysator enthält.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator während der Umsetzung in die Vorlage mit zudosiert.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator Methyltrioctylammoniumchlorid verwendet.
18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyepoxid Bisphenol A-diglycidylether oder Bisphenol-F-diglycidylether verwendet.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man Gemische der beiden Polyepoxide verwendet.
20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung unter Vakuum durchführt, bevorzugt bei einem Druck von 10 – 100 mbar.

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung unter Rühren durchführt.
22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis 150° C durchführt.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion bei einer Temperatur von 40 bis 150° C, insbesondere 40 - 100° C, durchführt.
24. Verfahren nach Ansprüche 23, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen von 50 bis 70° C durchführt.
25. Lagerstabile Präpolymere, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C08G59/02	C08G59/66 C08G75/02 C08L81/04 C08L63/00
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C08G C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 41 41 858 A (CIBA GEIGY AG) 25 June 1992 (1992-06-25) example 1 page 4, lines 35,36 claims 1,2	1-25
X	US 3 663 464 A (SAWKO PAUL M) 16 May 1972 (1972-05-16) claim 1; example 1	1-25
X	US 2 789 958 A (GANNON JOHN A ET AL) 23 April 1957 (1957-04-23) example 1	25
X	US 4 689 389 A (REES THOMAS M ET AL) 25 August 1987 (1987-08-25) example 17	25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the International filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 August 2004		18/08/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Marquis, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004643

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4141858	A	25-06-1992	DE 4141858 A1	25-06-1992
US 3663464	A	16-05-1972	DE 2054511 A1	13-04-1972
			GB 1319620 A	06-06-1973
			JP 49009605 B	05-03-1974
US 2789958	A	23-04-1957	NONE	
US 4689389	A	25-08-1987	AT 40897 T	15-03-1989
			AU 577398 B2	22-09-1988
			AU 4518085 A	30-01-1986
			CA 1255040 A1	30-05-1989
			DE 3568341 D1	30-03-1989
			DK 339785 A	27-01-1986
			EP 0171198 A1	12-02-1986
			ES 8609400 A1	16-12-1986
			GB 2162189 A , B	29-01-1986
			IN 164412 A1	18-03-1989
			JP 1745533 C	25-03-1993
			JP 4032087 B	28-05-1992
			JP 63314233 A	22-12-1988
			JP 1518651 C	07-09-1989
			JP 61076522 A	19-04-1986
			JP 64000411 B	06-01-1989
			NO 852951 A , B ,	27-01-1986
			NZ 212727 A	29-09-1988
			PT 80850 A , B	01-08-1985
			ZA 8505291 A	26-03-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004643

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G59/02 C08G59/66 C08G75/02 C08L81/04 C08L63/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 41 41 858 A (CIBA GEIGY AG) 25. Juni 1992 (1992-06-25) Beispiel 1 Seite 4, Zeilen 35,36 Ansprüche 1,2	1-25
X	US 3 663 464 A (SAWKO PAUL M) 16. Mai 1972 (1972-05-16) Anspruch 1; Beispiel 1	1-25
X	US 2 789 958 A (GANNON JOHN A ET AL) 23. April 1957 (1957-04-23) Beispiel 1	25
X	US 4 689 389 A (REES THOMAS M ET AL) 25. August 1987 (1987-08-25) Beispiel 17	25

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. August 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marquis, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004643

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4141858 A	25-06-1992	DE 4141858 A1	25-06-1992
US 3663464 A	16-05-1972	DE 2054511 A1	13-04-1972
		GB 1319620 A	06-06-1973
		JP 49009605 B	05-03-1974
US 2789958 A	23-04-1957	KEINE	
US 4689389 A	25-08-1987	AT 40897 T	15-03-1989
		AU 577398 B2	22-09-1988
		AU 4518085 A	30-01-1986
		CA 1255040 A1	30-05-1989
		DE 3568341 D1	30-03-1989
		DK 339785 A	27-01-1986
		EP 0171198 A1	12-02-1986
		ES 8609400 A1	16-12-1986
		GB 2162189 A ,B	29-01-1986
		IN 164412 A1	18-03-1989
		JP 1745533 C	25-03-1993
		JP 4032087 B	28-05-1992
		JP 63314233 A	22-12-1988
		JP 1518651 C	07-09-1989
		JP 61076522 A	19-04-1986
		JP 64000411 B	06-01-1989
		NO 852951 A ,B,	27-01-1986
		NZ 212727 A	29-09-1988
		PT 80850 A ,B	01-08-1985
		ZA 8505291 A	26-03-1986